

Stabilised polymer compsns. - contain PVC plasticiser, Gp=II metal salt stabilisers, thio-diethylene glycol bis-acetoacetate, epoxidised unsatd. fatty ester, etc.

Patent Number : DE3839418

International patents classification : C08G-029/50 C08J-005/18 C08K-005/04 C08L-027/04 C09K-015/12

• Abstract :

DE3839418 A Stabilised polymer compsns. (I) comprise 100 pts. chlorine-contg. thermoplastic (II), 0.7-2 pts. thio-diethylene glycol bis-acetoacetate of formula $(\text{AcCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ (III), 0-0.5 pts. Ca, Ba or Mg salt(s) or aliphatic 8-24C (hydroxy)monocarboxylic acid or of (tert.-butyl)benzoic acid (IV), 0.01-0.2 pts. Zn salt(s) of the same acids, 3-10 pts. epoxidised unsatd. fatty acid esters (V) and 10-70 pts. plasticiser. (IV) is a Ca or Mg salt, pref. Ca salt; (II) is PVC homo- or co-polymer or a mixt. thereof with other polymers; amt. of (III) is 0.8-1.5 pts.; amt. of (IV) is 0.01-0.5 (esp. 0.05-0.4) pts.; (IV) is a salt of lauric, 2-ethylhexanoic, stearic or behenic acid; amt. of Zn salt is 0.05-0.2 (esp. 0.1-0.2) pts., pref. Zn octoate, basic octoate, stearate or benzoate; amt. of (V) is 4-7 (esp. 5) pts., pref. soya bean oil; amt. of plasticiser is 16-50 (esp. 20-50) pts., pref. phthalate, aliphatic dicarboxylic ester, trimellitate, polyester, phosphate, (opt. chlorinated) hydrocarbon, monoester or glycol ester, esp. pref. phthalate, trimellitate, adipate, azelate or sebacate; (I) also contains up to 3 (esp. 0.1-1) pts. organic phosphite stabiliser, and up to 1.5 pts. other costabiliser(s), esp. aminocrotonic ester, dehydroacetic acid, a 1,3-diketo cpd., 2,4-dihydroxybenzophenone, 2,4-dihydroxy-4'-tert.-butylbenzophenone or a pyrrole deriv.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful, e.g. for the prodn. of PVC film for food packaging. This stabiliser combination contg. (III) and (V) is partic. suitable for the stabilisation of plasticised PVC polymers.

GB2212808 B A stabilised polymer composition comprising a) 100 parts of a chlorinated thermoplastic, b) 0.7 to 2 parts of thiodiethylene glycol bis(acetoacetate) of formula $(\text{H}_2\text{CCOCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$, c) 0 to 0.5 part of at least one calcium, barium and/or magnesium salt of an aliphatic C8-C24 monocarboxylic or C8-C24hydroxymonocarboxylic acid or of benzoic acid or tert-butylbenzoic acid, d) 0.01 to 0.2 part of at least one zinc salt of an aliphatic C8-C24monocarboxylic or C8-C24hydroxymonocarboxylic acid or of benzoic acid or tert-butylbenzoic acid, e) 3 to 10 parts of epoxidised unsaturated fatty acid esters, and f) 10 to 70 parts of at least one organic plasticiser.

• Publication data :

Patent Family : DE3839418 A 19890608 DW1989-24 10p * AP:
1988DE-3839418 19881122

FR2623514 A 19890526 DW1989-28 AP: 1988FR-0015334
19881124

GB2212808 A 19890802 DW1989-31 AP: 1989GB-0000273
19891122

JP01168747 A 19890704 DW1989-32 AP: 1988JP-0297976
19881125

GB2212808 B 19911106 DW1991-45

IT1227542 B 19910412 DW1992-29 C08G AP: 1988IT-0022720
19881124

Priority n° : 1987CH-0004587 19871125

Covered countries : 5

Publications count : 6

Additional words : POLYVINYL CHLORIDE

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (CIBA) CIBA GEIGY AG

Inventor(s) : HARTMANN OR; SANDER HJ; WIRTH HO

• Accession codes :

Accession N° : 1989-173921 [24]

Sec. Acc. n° CPI : C1989-076896

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A04-E02B A08-A01A

E07-A03B E10-F02C

Derwent Classes : A14 E19

Compound Numbers : R06585-M 8924-
A5301-M

• Update codes :

Basic update code : 1989-24

Equiv. update code : 1989-28; 1989-31;
1989-32; 1991-45; 1992-29

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift ①1 DE 3839418 A1

②1 Aktenzeichen: P 38 39 418.9
②2 Anmeldetag: 22. 11. 88
④3 Offenlegungstag: 8. 6. 89

⑤1 Int. Cl. 4:
C08K 5/04

C 08 K 5/34
C 08 L 27/04
C 09 K 15/12
C 09 K 15/32
// (C08K 5/04,5:37,
5:09,5:15)
(C08K 5/04,5:07,5:10,
5:12,5:17,5:34,5:52,
C08L 67:02)C08L 27/
06,C08K 5:01,5:02,
5:57,5:13

DE 3839418 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
25.11.87 CH 4587/87

⑦1 Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

⑦4 Vertreter:
Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:

Sander, Hans Jürgen, 6143 Lorsch, DE; Hartmann,
Olaf-René, Dr.; Wirth, Hermann Otto, Dr., 6140
Bensheim, DE

⑤4 Stabilisierte Polymerzusammensetzungen

Es werden neue halogenhaltige Polymerzusammensetzungen beschrieben, die

- 100 Teile eines chlorhaltigen Thermoplasten,
- 0,7-2 Teile Thiodiethylenglykol-bis-acetoacetat der Formel $(H_3CCOCH_2COOCH_2CH_2)_2S$,
- 0-0,5 Teile mindestens eines Ca-, Ba- oder/und Mg-Salzes einer aliphatischen C_8 - C_{24} -Monocarbonsäure oder -Hydroxymonocarbonsäure oder der Benzoesäure oder tert.-Butylbenzoesäure,
- 0,01-0,2 Teile mindestens eines Zn-Salzes einer aliphatischen C_8 - C_{24} -Monocarbonsäure oder -Hydroxycarbonsäure oder der Benzoesäure oder tert.-Butylbenzoesäure,
- 3-10 Teile von epoxidierten ungesättigten Fettsäureestern, und
- 10-70 Teile mindestens eines organischen Weichmachers enthalten. Diese Zusammensetzungen können insbesondere für die Herstellung von PVC-Folien für Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden.

DE 3839418 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Zusammensetzungen aus chlorhaltigen Thermoplasten, die einen organischen Weichmacher sowie Thiodiethylenglykolbis-acetoacetat, epoxidierte ungesättigte Fettsäureester, ein Zn-Carboxylat und gegebenenfalls ein Ca-, Ba- oder/und Mg-Carboxylat als Stabilisatoren enthalten.

Aus der US-A 43 27 000 sind Stabilisatorgemische aus β -Ketocarbonsäureestern von Di- und Polyolen mit Thioetherstruktur und metallhaltigen Stabilisatoren, z. B. Ca- und Zn-Carboxylaten, bekannt. Diese Gemische zeigen an sich gute Stabilisatorwirkung in chlorhaltigen Thermoplasten, z. B. in PVC und PVC enthaltenden Polymeren. Als Beispiel für die genannten β -Ketocarbonsäureester ist darin unter anderen das Thiodiethylenglykolbis-acetoacetat beschrieben. Trotz der an sich interessanten Eigenschaften der in der US-A 43 27 000 beschriebenen Stabilisatoren konnten letztere bisher nicht kommerzialisiert werden, da ihre Wirkung für praktische Belange doch nicht ausreichend war. Insbesondere vergilbten die damit stabilisierten Polymeren etwas zu stark, vor allem bei längerer thermischer Belastung. Außerdem ließ die Transparenz der mit Hilfe der stabilisierten Polymeren hergestellten Artikel zu wünschen übrig. Diese Feststellungen gelten auch für die beiden konkret in den Applikationsbeispielen A und B der US-A 43 27 000 beschriebenen Stabilisatormischungen, vor allem auch hinsichtlich Anfangsfarbe und Farbhaltung. Ähnliche Zusammensetzungen sind auch aus der JP-A 54-11 948 bekannt, die jedoch zusätzlich noch freie aromatische Carbonsäuren enthalten. Keine der beiden genannten Veröffentlichungen beschreibt stabilisierte PVC-Zusammensetzungen, die einen Weichmacher enthalten. Sie lehren daher nur die Stabilisierung von Hart-PVC. Letzteres unterscheidet sich aber von weichmacherhaltigem grundlegend in der Morphologie.

Es wurde nun gefunden, daß die Eigenschaften von Stabilisatormischungen, die in der US-A 43 27 000 beschriebene Bestandteile enthalten, derart verbessert werden können, daß sie für einen großtechnischen Einsatz in Frage kommen, und daß sie sich besonders gut für die Stabilisierung von weichmacherhaltigen chlorhaltigen Thermoplasten eignen. Diese Verbesserung kann überraschenderweise dadurch erreicht werden, daß ein ganz bestimmter β -Ketocarbonsäureester mit Zn- und gegebenenfalls Ca-, Ba- oder/und Mg-Carboxylat-Primärstabilisatoren in ganz bestimmten Konzentrationen und Mischungsverhältnissen kombiniert wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Polymerzusammensetzungen, die

- a) 100 Teile eines chlorhaltigen Thermoplasten,
- b) 0,7–2 Teile Thiodiethylenglykolbis-acetoacetat der Formel $(\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$,
- c) 0–0,5 Teile mindestens eines Ca-, Ba- oder/und Mg-Salzes einer aliphatischen C_8 – C_{24} -Monocarbonsäure oder -Hydroxymonocarbonsäure oder der Benzoesäure oder tert.-Butylbenzoesäure,
- d) 0,01–0,2 Teile mindestens eines Zn-Salzes einer aliphatischen C_8 – C_{24} -Monocarbonsäure oder -Hydroxymonocarbonsäure oder der Benzoesäure oder tert.-Butylbenzoesäure,
- e) 3–10 Teile von epoxidierten ungesättigten Fettsäureestern, und
- f) 10–70 Teile mindestens eines organischen Weichmachers

enthalten.

Thiodiethylenglykolbis-acetoacetat (Komponente b) ist vorzugsweise in einer Menge von 0,7–1,5, insbesondere 0,8–1,3 Teilen, vor allem etwa 1 Teil, enthalten.

Die Komponente c) ist vorzugsweise in einer Konzentration von 0–0,4, z. B. 0–0,35 Teilen vorhanden. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine Komponente c) (Konzentration > 0). Die Komponente c) ist dann z. B. in einer Menge von 0,001–0,5, vorzugsweise 0,01–0,5, insbesondere 0,05–0,4, vor allem 0,1–0,35 Teilen vorhanden. Mit Mengen von 0,05–0,15 Teilen werden ebenfalls sehr gute Ergebnisse erzielt.

Die Komponente c) ist ein Ca-, Ba- oder Mg-Salz oder eine Mischung aus solchen Salzen, vorzugsweise ein Ca- oder Mg-, insbesondere ein Ca-Salz, einer aliphatischen C_8 – C_{24} -Monocarbonsäure oder -Hydroxymonocarbonsäure oder der Benzoesäure oder tert.-Butylbenzoesäure.

Die aliphatischen Monocarbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren sind gesättigt oder ungesättigt und weisen insbesondere 8–22 C-Atome auf. Als Hydroxycarbonsäure ist vor allem Hydroxystearinsäure, z. B. 12-Hydroxystearinsäure, zu nennen. Von den Monocarbonsäuren sind die 2-Ethylhexan-, Neodecan-, Laurin-, Stearin- und Behensäure bevorzugt. Bevorzugt ist die Komponente c) Ca-, Ba- oder/und Mg-, vorzugsweise Ca- oder/und Mg-, insbesondere Ca-Octoat (Salz der 2-Ethylhexansäure), -Laurat, -Stearat oder -Behenat. Selbstverständlich sind auch Mischungen von Salzen verschiedener Säuren einsetzbar.

Die Komponente d) ist vorzugsweise in einer Menge von 0,05–0,2, insbesondere 0,1–0,2 Teilen enthalten. Sie ist das Zn-Salz einer aliphatischen C_8 – C_{24} -Monocarbonsäure oder -Hydroxycarbonsäure oder der Benzoesäure oder tert.-Butylbenzoesäure. Die aliphatischen Monocarbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren sind gesättigt oder ungesättigt und weisen insbesondere 8–22 C-Atome auf. Als Hydroxycarbonsäure ist vor allem Hydroxystearinsäure, z. B. 12-Hydroxystearinsäure, zu nennen. Von den Monocarbonsäuren sind die 2-Ethylhexan-, Laurin-, Stearin- und Behensäure bevorzugt. Bevorzugt wird als Komponente d) Zn-Octoat (Salz der 2-Ethylhexansäure), basisches Zn-Octoat, Zn-Stearat, -Neodecanoat, -Laurat, -Behenat oder -Benzoat, insbesondere Zn-Octoat, basisches Zn-Octoat, Zn-Neodecanoat, Zn-Stearat oder Zn-Benzoat, eingesetzt. Dabei wird Zn-Stearat besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 0,2 Teilen, Zn-Octoat von etwa 0,1 Teil und basisches Zn-Octoat von etwa 0,05 Teilen verwendet.

Komponente e) liegt insbesondere in einer Menge von 4–7, vor allem etwa 5 Teilen, vor. Sie ist vorzugsweise epoxidiertes Sojabohnenöl.

Die Komponente f) ist in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorzugsweise in einer Menge von 15–70, z. B. 15–60, insbesondere 20–50, Teilen enthalten. Epoxidierte Fettsäureester (Komponente e) werden

häufig ebenfalls als Weichmacher bezeichnet. Es ist zu betonen, daß diese Ester von der vorliegenden Definition der Komponente f) (Weichmacher) nicht umfaßt sind. Die Komponenten e) und f) sind daher verschieden.

Als organische Weichmacher kommen beispielsweise solche aus den folgenden Gruppen in Betracht:

A) Phthalate (Phthalsäureester)

Beispiele für solche Weichmacher sind Dimethyl-, Diethyl-, Dibutyl-, Dihexyl-, Di-2-ethylhexyl-, Di-n-octyl-, Di-iso-octyl-, Di-iso-nonyl-, Di-iso-decyl-, Di-iso-tridecyl-, Dicyclohexyl-, Di-methylcyclohexyl-, Dimethylglycol-, Dibutylglycol-, Benzylbutyl- und Diphenyl-phthalat sowie Mischungen von Phthalaten wie C₇-C₉- und C₉-C₁₁-Alkylphthalate aus überwiegend linearen Alkoholen, C₆-C₁₀-n-Alkylphthalate und C₈-C₁₀-n-Alkylphthalate. Bevorzugt sind davon Dibutyl-, Dihexyl-, Di-2-ethylhexyl-, Di-n-octyl-, Di-iso-octyl-, Di-iso-nonyl-, Di-iso-decyl-, Di-iso-tridecyl- und Benzylbutyl-phthalat sowie die genannten Mischungen von Alkylphthalaten. Besonders bevorzugt ist Di-2-ethylhexylphthalat (DOP).

B) Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere Ester von Adipin-, Azelain- und Sebazinsäure

Beispiele für solche Weichmacher sind Di-2-ethylhexyladipat, Di-iso-octyladipat (Gemisch), Di-iso-nonyladipat (Gemisch), Di-iso-decyladipat (Gemisch), Benzylbutyladipat, Benzyl-octyladipat, Di-2-ethylhexylazelat, Di-2-ethylhexylsebacat und Di-iso-decylsebacat (Gemisch). Bevorzugt sind Di-2-ethylhexyladipat und Di-iso-octyladipat.

C) Trimellithsäureester,

beispielsweise Tri-2-ethylhexyltrimellithat, Tri-iso-decyltrimellithat (Gemisch), Tri-iso-tridecyltrimellithat, Tri-iso-octyltrimellithat (Gemisch) sowie Tri-C₆-C₈-alkyl-, Tri-C₆-C₁₀-alkyl-, Tri-C₇-C₉-alkyl- und Tri-C₉-C₁₁-alkyl-trimellithate. Die letztgenannten Trimellithate entstehen durch Veresterung der Trimellithsäure mit den entsprechenden Alkanolgemischen. Bevorzugte Trimellithate sind Tri-2-ethylhexyl-trimellithat und die genannten Trimellithate aus Alkanolgemischen.

D) Polyester (Polymerweichmacher)

Eine Definition dieser Weichmacher und Beispiele für solche sind im "Plastics Additives Handbook", Herausgeber H. Gächter und H. Müller, Hanser Publishers, 1985, Seite 284, Kapitel 5.7.10 sowie in "PVC Technology", Herausgeber W.V. Titow, 4th. Ed., Elsevier Publ., 1984, Seiten 165—170 angegeben. Die gebräuchlichsten Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Polyesterweichmacher sind: Dicarbonsäuren wie Adipin-, Phthal-, Azelain- und Sebazinsäure; Diöle wie 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol und Di-ethylenglykol; Monocarbonsäuren wie Essig-, Capron-, Capryl-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Pelargon- und Benzoesäure; monofunktionelle Alkohole wie Isooctanol, 2-Ethylhexanol, Isodecanol sowie C₇-C₉-Alkanol- und C₉-C₁₁-Alkanolgemische. Besonders vorteilhaft sind Polyesterweichmacher aus den genannten Dicarbonsäuren und monofunktionellen Alkoholen.

E) Phosphorsäureester

Eine Definition dieser Ester ist im vorstehend genannten "Plastics Additives Handbook" auf Seite 271, Kapitel 5.7.2 zu finden. Beispiele für solche Phosphorsäureester sind Tributylphosphat, Tri-2-ethylbutylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Trichlorethylphosphat, 2-Ethylhexyl-di-phenylphosphat, Kresyldiphenylphosphat, Triphenylphosphat, Tri-kresylphosphat und Tri-xylenylphosphat. Bevorzugt ist Tri-2-ethylhexyl-phosphat.

F) Chlorierte Kohlenwasserstoffe (Paraffine)

G) Kohlenwasserstoffe

H) Monoester, z. B. Butyloleat, Phenoxyethylleat, Tetrahydrofurfuryloleat und Alkylsulfonsäureester.

I) Glycolester, z. B. Diglykolbenzoate.

Definitionen und Beispiele für Weichmacher der Gruppen F) bis I) sind den folgenden Handbüchern zu entnehmen:

"Plastics Additives Handbook", Herausgeber H. Gächter und H. Müller, Hanser Publishers, 1985, Seite 284, Kapitel 5.7.11 (Gruppe F)), und Kapitel 5.7.13 (Gruppe G)).

"PVC Technology", Herausgeber W.V. Titow, 4th. Ed., Elsevier Publishers, 1984, Seiten 171—173, Kapitel 6.10.2 (Gruppe F)), Seite 174, Kapitel 6.10.5 (Gruppe G)), Seite 173, Kapitel 6.10.3 (Gruppe H)) und Seiten 173—174, Kapitel 6.10.4 (Gruppe I)).

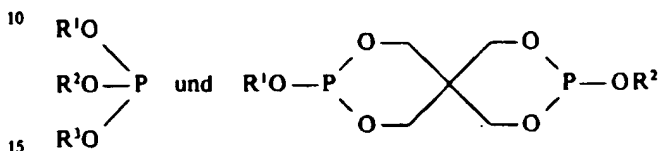
Besonders bevorzugt sind Weichmacher aus den Gruppen A) bis E), insbesondere A) bis C), vor allem die in diesen Gruppen als bevorzugt herausgestellten Weichmacher. Besonders günstig ist Di-2-ethylhexylphthalat (DOP).

Bei den erfindungsgemäß stabilisierten chlorhaltigen thermoplastischen Polymeren (Komponente a) handelt es sich insbesondere um Vinylchlorid-Homopolymere (PVC), Mischpolymere des Vinylchlorids mit ungesättigten Comonomeren (PVC-Copolymere), Mischungen der genannten Polymeren untereinander oder Mischungen der genannten Polymeren mit anderen Homo- oder Mischpolymerisaten.

Von den Vinylchloridhomo- und -copolymeren sind besonders Suspensions- und Massepolymere sowie Emulsionspolymere zu erwähnen. Als Comonomere für die Copolymerisate kommen z. B. in Frage: Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Transdichlorethylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Maleinsäure, Acrylsäure, Fumar-

säure, Itaconsäure. Weitere geeignete chlorhaltige Polymere sind nachchloriertes PVC und chlorierte Polyolefine, ferner Pfropfpolymerisate von PVC mit ABS, EVA und MBS. Als Mischungen seien insbesondere solche von PVC-Homo- oder Copolymeren mit ABS, NBR, NAR, SAN und EVA genannt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch weitere, für chlorhaltige Thermoplasten übliche Stabilisatoren enthalten. So enthalten sie beispielsweise 0–3 Teile, insbesondere 0–1,5, vor allem 0–1 Teile eines oder mehrerer Phosphite. Solche Phosphite können in einer Menge von 0,01–3, insbesondere 0,01–1,5, z. B. 0,01–1, bevorzugt 0,1–0,6, z. B. 0,2–0,5 Teilen enthalten sein. Beispiele für derartige Phosphite sind etwa solche der Formeln



worin R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und C₆–C₁₈-Alkyl, C₆–C₁₈-Alkenyl, einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest oder C₃–C₇-Cycloalkyl bedeuten.

20 Bedeutend R^1 , R^2 und R^3 $C_6 - C_{18}$ -Alkyl, so handelt es sich dabei z. B. um n-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl. Bevorzugt sind Alkylgruppen mit 8 bis 18 C-Atomen.

Als substituiertes Phenyl bedeuten R¹, R² und R³ beispielsweise TolyI, Ethylphenyl, Xylyl, Cumyl, Cymyl, Kresyl, 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Butoxyphenyl, p-n-Octylphenyl, p-n-Nonylphenyl oder p-n-Dodecylphenyl.

25 Besonders geeignete Phosphite sind Trioctyl-, Tridecyl-, Tridodecyl-, Tritetradecyl-, Tristearyl-, Trioetyl-, Triphenyl-, Trikresyl-, Tris-p-nonylphenyl- oder Tricyclohexylphosphit und besonders bevorzugt sind die Aryl-Dialkyl- sowie die Alkyl-Diaryl-Phosphite, wie z. B. Phenyldidecyl-, (2,4-Di-tert.-butylphenyl)-di-dodecylphosphit, (2,6-Di-tert.-butylphenyl)-di-dodecylphosphit und die Dialkyl- und Diaryl-pentaerythrit-di-phosphite, wie Distearylpentaerythrit-diphosphit.

30 Bevorzugte organische Phosphite sind Distearyl-pentaerythrit-diphosphit, Trisnonylphenylphosphit und Phenyl-didecyl-phosphit.

Ferner können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere bekannte Costabilisatoren enthalten sein, beispielsweise 0–2, insbesondere 0–1,5 Teile. Sie sind dann vorzugsweise in einer Menge von 0,01–2, insbesondere 0,05–1,5, z. B. 0,1–1, vor allem 0,1–0,5 Teilen vorhanden. Als derartige Costabilisatoren seien Aminocrotonsäureester, Dehydracetsäure, 1,3-Diketoverbindungen, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxy-4'-tert.-butylbenzophenon und Pyrroliderivate genannt, wobei letztere bevorzugt sind.

Als Aminocrotonsäureester kommen insbesondere die Ester mit einwertigen geradkettigen C_8-C_{20} , insbesondere $C_{12}-C_{18}$ -Alkoholen und/oder mit 1,3- bzw. 1,4-Butandiol und/oder 1,2-Dipropylenglykol und/oder Thiodiethylenglykol in Betracht.

Als Costabilisatoren verwendbare 1,3-Diketoverbindungen sind insbesondere jene, die in der DE-B 26 00 516 und EP-A 35 268 beschrieben sind, z. B. solche der im Patentanspruch der DE-B 26 00 516 angegebenen Formel. 40 Bevorzugte 1,3-Diketoverbindungen sind Benzoylstearyl-methan, 2-Benzoylacetessigsäurealkyl(z. B. ethyl)-ester und Triacylmethane.

Als Pyrrol-Costabilisatoren sind jene besonders zu erwähnen, die in der EP-A 22 087 und der GB-A 20 78 761 beschrieben sind, z. B. der dort angegebenen Formel I, vorzugsweise jene Pyrrolderivate, die in den Ansprüchen 2-9 der EP-A 22 087 definiert sind. Als Beispiel sei 2-Methyl-3-cyclohexyloxycarbonyl-4-phenyl-1H-pyrrol genannt.

Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen neben den vorstehend genannten fakultativen Costabilisatoren oder an deren Stelle noch weitere fakultative Bestandteile enthalten, z. B. Organozinnstabilisatoren, wie z. B. Butylthiostannonsäure, Mono-[n-octyl]-zinn-tris-[isooctyl-thioglykolat], Di-n-octyl-zinn-bis-[isooctyl-thioglykolat], Di-butylzinsulfid, Di-butyl-zinn-thioglykolat oder Mono-[butyl]-zinnulfid sowie Mono-[methyl]-zinn-tris-[alkyl-thioglykolat], Mono-[n-butyl]-zinn-tris-[alkyl-thioglykolat], Mono-[carb-n-butoxyethyl]-zinn-tris-[alkyl-thioglykolat], Bis-[methyl]-zinn-bis-[alkyl-thioglykolat], Bis-[n-butyl]-zinn-bis-[alkyl-thioglykolat], Bis-[carb-n-butoxyethyl]-zinn-bis-[alkyl-thioglykolat], Mono-[methyl]-zinn-bis-[alkylthiopropionat], Mono-[n-butyl]-zinn-tris-[alkyl-thiopropionat], Mono-[carb-n-butoxy-ethyl]-zinn-tris-[alkyl-thiopropionat], Bis-[methyl]-zinn-bis-[alkyl-thiopropionat], Bis-[n-butyl]-zinn-bis-[alkyl-thiopropionat], Bis-[carb-n-butoxyethyl]-zinn-bis-[alkyl-thiopropionat], wobei Alkyl beispielsweise 2-Ethylhexyl, Dodecyl, Tridecyl oder Tetradecyl bedeutet, und auch Organozinn-carboxylate, insbesondere Maleinate oder Halbestermaleinate, oder Mischungen der vorgenannten Organozinnstabilisatoren, oder organische Antimonverbindungen, wie Antimon-tris-[isooctyl-thio-glykolat] (Isooctyl = 2-Ethylhexyl).

60 Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Antioxidantien enthalten. Beispiele dafür sind:

1.1. Alkylierte Monophenole,

z. B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol, 2-Tert.butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol.

1.2. Alkylierte Hydrochinone,

z. B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert.butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert.amyl-hydrochinon, 2,6-Di-phenyl-4-octadecyloxyphenol.

1.3. Hydroxylierte Thiodiphenylether,

z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol).

1.4. Alkyliden-Bisphenole,

z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert.butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Di-(3-tert.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Di-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Di-[2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert.butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat.

1.5. Benzylverbindungen,

z. B. 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester, Bis-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiol-terephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-di-octadecylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester, Calcium-salz.

1.6. Acylaminophenole,

z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin, N-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.7. Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

1.8. Ester der β -(5-tert.butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat, Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid.

1.9. Amide der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure,

wie z. B. N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin, N,N'-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

Je nach Verwendungszweck können in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen außerdem noch weitere übliche Zusätze eingearbeitet werden, wie z. B. Gleitmittel (z. B. Montanwachse oder Glycerinester), Fettsäureester, Paraffine, Füllstoffe, Ruß, Asbest, Kaolin, Talk, Glasfasern, optische Aufheller, Pigmente, Lichtstabilisatoren, UV-Absorber, Flammenschutzmittel oder/und Antistatika, insbesondere Gleitmittel, Pigmente, Verarbeitungshilfen, Füllstoffe, Antioxidantien und/oder Lichtschutzmittel.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine freien aromatischen Carbonsäuren, insbesondere solche nicht, wie sie in der JP-A 54-11 948 als Komponente (d) beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach den dafür gebräuchlichen Formgebungsverfahren, z. B. durch Extrusion, Spritzgießen, Kalandrieren oder "slush mold"-Verfahren (Pulver oder Plastisol) zu Formteilen verarbeitet werden. Auch die Verwendung als Plastisole ist möglich. Bevorzugt werden daraus PVC-Folien für Lebensmittelverpackungen hergestellt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Teile und Prozente beziehen sich darin sowie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiele 1—4

Folgende PVC-Zusammensetzungen werden durch Vermischen der einzelnen Komponenten hergestellt (Mengenangabe in Gew.-Teilen):

Die in Tabelle 7 angeführten Mischungen werden wie für die Beispiele 1—4 beschrieben zu einem Walzfell verarbeitet, letzteres wie dort beschrieben thermisch belastet und dessen Yellowness-Index (YI) in 5 Minuten-Intervallen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

Beispiel	YI nach Belastungszeit in Minuten						
	5	10	15	20	25	30	35
9	1,2	1,5	1,7	2,9	4,3	6,8	9,3
10	1,4	1,5	2,0	3,0	5,4	9,9	12,2
Vergleich	4,4	5,0	8,2	25,1	31,9	—	—

Die Mischungen gemäß Tabelle 7 werden außerdem wie für die Beispiele 1—4 beschrieben zu einer Preßplatte verarbeitet und der Yellowness-Index der letzteren bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9

Beispiel	YI ("Anfangsfarbe")
9	13,0
10	10,8
Vergleich	29,8

Beispiele 11—13

Es werden folgende PVC-Zusammensetzungen durch Vermischen der einzelnen Komponenten hergestellt (Mengenangabe in Gew.-Teilen):

Tabelle 10

Zusammensetzung	Beispiel Nr.		Vergleich
	11	12	
S-PVC (*Vinoflex S6514)	100	100	100
Dioctylphthalat	18	18	18
Zn-Oleat	0,2	0,2	0,2
Ba-p-tert.-butylbenzoat	0,5	0,5	0,5
Thiodiethylenglykol-bis-acetoacetat	0,7	0,7	—
Epoxidiertes Sojabohnenöl (ESO)	3	3	3
Diisodecylphosphit	0,7	0,7	0,7
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	0,1	0,1	0,1
*Shellsol A (= aromatisches Lösungsmittelgemisch)	0,5	0,5	0,5
2-Methyl-3-cyclohexyloxy-carbonyl-4-phenyl-1H-pyrrol	—	0,2	—

Die in Tabelle 10 angeführten Zusammensetzungen werden auf einem Mischwalzwerk 10 Minuten bei 190°C gewalzt. Vom gebildeten 0,3 mm dicken Walzfell werden Folienmuster in einem Testofen (*Mathis Termotakter LTF-ST) bei 190°C thermisch belastet. Der Yellowness-Index (YI) der Prüfmuster wird wie für die Beispiele 1—4 angegeben bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11

Beispiel	YI nach Belastungszeit in Minuten				
	10	20	30	40	50
11	1,0	2,3	2,6	3,1	5,4
12	0,9	2,1	2,4	2,3	5,8
Vergleich	11,4	15,0	15,1	12,7	10,9

Die Zusammensetzungen gemäß Tabelle 10 werden außerdem wie für die Beispiele 1—4 beschrieben zu einer

Preßplatte verarbeitet und der Yellowness-Index der letzteren bestimmt. Die erhaltenen Werte sind aus Tabelle 12 ersichtlich.

Tabelle 12

Beispiel	YI ("Anfangsfarbe")
11	24,7
12	24,5
Vergleich	64,7

Beispiel 13

Durch Vermischen der einzelnen Komponenten wird folgende PVC-Zusammensetzung hergestellt:

100 Gew.-Teile S-PVC (K-Wert 64)
 15 Gew.-Teile Dioctylphthalat
 0,04 Gew.-Teile Zn-Neodecanoat
 0,7 Gew.-Teile Thiodiethylenglykol-bis-acetooacetat
 5 Gew.-Teile Epoxidiertes Sojabohnenöl (ESO)
 0,3 Gew.-Teile 2-Methyl-3-cyclohexyloxycarbonyl-4-phenyl-1H-pyrrol

Diese Zusammensetzung wird wie für die Beispiele 1–4 beschrieben zu einem Walzfell verarbeitet, letzteres wie dort beschrieben thermisch belastet und dessen Yellowness-Index in 5-Minuten-Intervallen bestimmt. Die folgenden YI-Werte werden erhalten:

	Zeit (Min.)					
	5	10	15	20	25	30
YI	0,4	1,6	2,5	4,0	6,4	9,8

Patentansprüche

1. Stabilisierte Polymerzusammensetzung, enthaltend
 - a) 100 Teile eines chlorhaltigen Thermoplasten,
 - b) 0,7–2 Teile Thiodiethylenglykol-bis-acetooacetat der Formel $(H_3CCOCH_2COOCH_2CH_2)_2S$,
 - c) 0–0,5 Teile mindestens eines Ca-, Ba- oder/und Mg-Salzes einer aliphatischen C_8 – C_{24} -Monocarbonsäure oder -Hydroxymonocarbonsäure oder der Benzoesäure oder tert.-Butylbenzoesäure,
 - d) 0,01–0,2 Teile mindestens eines Zn-Salzes einer aliphatischen C_8 – C_{24} -Monocarbonsäure oder -Hydroxymonocarbonsäure oder der Benzoesäure oder tert.-Butylbenzoesäure,
 - e) 3–10 Teile von epoxidierten ungesättigten Fettsäureestern, und
 - f) 10–70 Teile mindestens eines organischen Weichmachers.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Komponente c) ein Ca- oder/und Mg-Salz ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin der chlorhaltige Thermoplast ein Vinylchlorid-Homopolymer, ein Mischpolymer des Vinylchlorids mit ungesättigten Comonomeren, eine Mischung der genannten Polymeren untereinander oder eine Mischung der genannten Polymeren mit anderen Homo- oder Mischpolymeren ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente b) in einer Menge von 0,8–1,5 Teilen enthalten ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente c) in einer Menge von 0,01–0,5, insbesondere 0,05–0,4 Teilen enthalten ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2 oder 5, worin die Komponente c) ein Ca-Salz ist.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2, 5 oder 6, worin die Komponente c) ein Salz der Laurinsäure, 2-Ethylhexansäure, Stearinsäure oder Behensäure ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente d) in einer Menge von 0,05–0,2, insbesondere von 0,1–0,2 Teilen, enthalten ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente d) Zinkoctoat, basisches Zinkoctoat, Zinkstearat oder Zinkbenzoat ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente e) in einer Menge von 4–7 Teilen, insbesondere 5 Teilen, enthalten ist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2 oder 10, worin die Komponente e) epoxidiertes Sojabohnenöl ist.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Komponente f) in einer Menge von 15–60, insbesondere von 20–50 Teilen, enthalten ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2 oder 12, worin die Komponente f) ein Weichmacher aus der Gruppe der Phthalate, Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, Trimellithate, Polymerweichmacher (Polyester), Phosphate, Kohlenwasserstoffe, chlorierten Kohlenwasserstoffe, Monoester oder/und Glycolester ist.

OS 38 39 418

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, worin der Weichmacher ein Phthalat, Trimellithat, Adipat, Azelat oder Sebacat ist.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, die bis zu 3 Teile, insbesondere 0,1 – 1 Teile, eines organischen Phosphit-Stabilisators enthält.

5 16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, die bis zu 1,5 Teile mindestens eines weiteren Costabilisators enthält.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, worin der (die) weitere(n) Costabilisator(en) Aminocrotonsäureester, Dehydracetsäure, eine 1,3-Diketoverbindung, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxy-4'-tert-butylbenzophenon oder/und ein Pyrrolderivat ist (sind).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**